

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-146679

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl. D06M 15/507
C08J 5/06
C08K 9/04
C08L101/00
// D06M101:40

(21)Application number : 2000-338773

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 07.11.2000

(72)Inventor : WADAHARA EISUKE
ISHIBASHI SOICHI
KOJIMA YUJI

(54) CARBON FIBER BUNDLE, RESIN COMPOSITION, FORMING MATERIAL AND FORMED PRODUCT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon fiber bundle, a resin composition, a forming material and a formed product using the forming material which have excellent electroconductivity (a low volume resistivity value, a low surface resistance and a high electric field shielding property) and excellent mechanical characteristic at the same time.

SOLUTION: On the carbon fiber bundle, a saturated polyester sizing agent having a reduced viscosity of 0.3-2 η sp/C is fixed. The resin composition comprises at least the carbon fiber bundle and a thermoplastic resin. The forming material and the formed product are processed and formed by using the resin composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-146679

(P2002-146679A)

(43)公開日 平成14年5月22日(2002.5.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート*(参考)
D 0 6 M 15/507		C 0 8 J 5/06	C E Q 4 F 0 7 2
C 0 8 J 5/06	C E Q		C E R 4 J 0 0 2
	C E R		C E Z 4 L 0 3 3
	C E Z	C 0 8 K 9/04	
C 0 8 K 9/04		C 0 8 L 101/00	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-338773(P2000-338773)

(22)出願日 平成12年11月7日(2000.11.7)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 和田原 英輔

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(72)発明者 石橋 壮一

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(72)発明者 児嶋 雄司

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭素繊維束、樹脂組成物、成形材料およびそれを用いた成形品

(57)【要約】

【課題】本発明は、優れた導電性(低い体積固有抵抗値、低い表面抵抗値、高い電界シールド性)と力学的特性とを兼ね備えた炭素繊維束、樹脂組成物、成形材料およびそれを用いた成形品を提供せんとするものである。

【解決手段】本発明の炭素繊維束は、還元粘度 η_{sp}/C が0.3~2の範囲である飽和ポリエステル系サイジング剤が付着していることを特徴とする。また、本発明の樹脂組成物は、少なくともかかる炭素繊維束と熱可塑性樹脂とからなり、本発明の成形材料、成形品は、かかる樹脂組成物を用いて加工、成形されることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記還元粘度 η_{sp}/C が0.3～2の範囲である飽和ポリエステル系サイジング剤が付着していることを特徴とする炭素繊維束。

還元粘度 η_{sp}/C ：絶乾状態の飽和ポリエステル系サイジング剤を、フェノール/テトラクロロエタン＝6：4の混合溶媒にて溶液濃度 $C=0.4\text{ g}/100\text{ ml}$ になるように溶かした試料溶液について、30℃の恒温槽内でウベローデ型粘度計で2つの標線間を流れる秒数を測定し、フェノール/テトラクロロエタン6：4の混合溶媒に対する前記試料溶液の秒数比で表される相対粘度 η_{rel} から1を減じた比粘度 η_{sp} を溶液粘度 C （＝0.4）で除した値。

【請求項2】 該炭素繊維が、平均単繊維直径が0.01～20 μm の範囲であり、かつ、フィラメント数が4000～35000本の範囲である請求項1に記載の炭素繊維束。

【請求項3】 該飽和ポリエステル系サイジング剤が、テレフタル酸、イソフタル酸およびそれらの誘導体から選ばれた少なくとも1種のジカルボン酸成分と、エチレングリコールおよびその誘導体から選ばれた少なくとも1種のグリコール成分とをそれぞれ30モル%以上含む縮重合物である請求項1または2に記載の炭素繊維束。

【請求項4】 該飽和ポリエステル系サイジング剤が、炭素繊維束の付着物の65重量%以上の範囲で含まれている請求項1～3のいずれかに記載の炭素繊維束。

【請求項5】 該飽和ポリエステル系サイジング剤が、炭素繊維に対して0.01～20重量%の範囲で付着している請求項1～4のいずれかに記載の炭素繊維束。

【請求項6】 該炭素繊維束が、1～26mmの範囲で切断されてなるチョップド炭素繊維である請求項1～5のいずれかに記載の炭素繊維束。

【請求項7】 少なくとも下記構成要素[A]および[B]を含有することを特徴とする樹脂組成物。

[A]：請求項1～6のいずれかに記載の炭素繊維束

[B]：熱可塑性樹脂

【請求項8】 該樹脂組成物100重量%中に、該構成要素[A]が、8～40重量%の範囲で含有されている請求項7に記載の樹脂組成物。

【請求項9】 該構成要素[B]が、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂およびポリフェニレンエーテル樹脂から選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂である請求項7または8に記載の樹脂組成物。

【請求項10】 請求項6～9のいずれかに記載の樹脂組成物が、ペレットの形態を有することを特徴とする成形材料。

【請求項11】 請求項6～9のいずれかに記載の樹脂組成物または請求項10に記載の成形材料のいずれかで構成されていることを特徴とする成形品。

【請求項12】 該成形品が、射出成形されたものであ

る請求項11記載の成形品。

【請求項13】 該成形品が、電気・電子機器用、OA機器用および精密機器用の部材、自動車用部材ならびにハウジング用の部材から選ばれた部材である請求項11または12に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた導電性、すなわち低い体積固有抵抗値、低い表面抵抗値、高い電界シールド性などに優れる上に、力学的特性、成形時の流動性および成形の容易さなどの成形性にも優れた炭素繊維束、樹脂組成物、成形材料およびそれを用いた成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、樹脂に導電性材料（例えば炭素繊維など）を配合することによって、所望の導電性を有する樹脂組成物の提案が行われている。これに対して近年、更に高い導電性を得るために、導電性材料の配合量の増量、複数の導電性材料の併用、導電性材料の表面処理などの各種試みが行われてきた。

【0003】前述の導電性材料の増量による高導電化においては、組成物の高粘度化、衝撃強度などの力学的特性の大幅な低下、更には得られた成形品の外観品位の低下といった問題が生じる場合がほとんどであった。

【0004】また、前述の複数の導電性材料の併用による高導電化としては、導電性繊維とカーボンブラックとを併用する技術が例として挙げられ、例えば特開昭59-217395号公報、特公平3-44583号公報、特開平6-240049号公報、特公平8-19256号公報、特開平9-87417号公報などで提案されている。しかし、これらの提案のいずれも、力学的特性の低下、成形性（例えば成形時の流動性）の低下などの問題が生じるため、高い導電性と成形性とを同時に満足させるものではなかった。

【0005】更に、前述の導電性材料の表面処理による高導電化としては、各種繊維の表面に無電解メッキなどにより金属を被覆する技術が例として挙げられ、例えば特開平1-271439号公報、特開平11-117179号公報などには、金属被覆した炭素繊維を使用する旨の記載がある。しかし、この提案によっても、やはり金属をマトリックス樹脂との接着強度が十分ではないため、力学的特性に問題が存在するだけでなく、強化繊維と金属との接着強度も十分でないため、各種繊維と金属とが剥離して、期待する導電性が得られないといった問題があった。

【0006】その他に、炭素繊維の表面に特定のサイジング剤を付着させる技術も例として挙げられ、例えば特開平3-26726号公報、特開平5-106164号公報などには、サイジング剤への導電性材料の配合や、サイジング剤そのものの導電性を良好にすることによ

り、サイジング剤自体をマトリックス樹脂より高導電化することによる組成物を高導電化する旨の記載がある。しかし、サイジング剤自体をある程度高導電化しても、元々絶縁体である樹脂よりも大幅に導電性に優れた導電性材料を用いた成形品の場合にはその改善程度はごく微少であり、導電性に関しては満足できるものではなかった。

【0007】つまり、以上の提案によると、電磁波シールド性を発現するレベルの高導電性を発現し、かつ高い力学的特性をも同時に達成でき、更に成形時の流動性や成形の容易さなどの成形性を満足できる成形品や成形材料、およびその成形品を得るための炭素繊維束、それを用いた樹脂組成物、成形材料を得ることができないでいた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、優れた導電性、すなわち低い体積固有抵抗値、低い表面抵抗値、高い電界シールド性などに優れた上に、力学的特性、成形時の流動性および成形の容易さなどの成形性にも優れた優れた炭素繊維束、樹脂組成物、成形材料およびそれを用いた成形品を提供せんとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる課題を解決するために、つぎのような手段を採用するものである。すなわち、本発明の炭素繊維束は、下記還元粘度 η_{sp}/C が0.3～2の範囲である飽和ポリエステル系サイジング剤が付着していることを特徴とする。

【0010】還元粘度 η_{sp}/C ：絶乾状態の飽和ポリエステル系サイジング剤を、フェノール/テトラクロロエタン=6：4の混合溶媒にて溶液濃度 $C=0.4\text{ g}/100\text{ ml}$ になるように溶かした試料溶液について、30℃の恒温槽内でウベローデ型粘度計で2つの標線間を流れる秒数を測定し、フェノール/テトラクロロエタン6：4の混合溶媒に対する前記試料溶液の秒数比で表される相対粘度 η_{rel} から1を減じた比粘度 η_{sp} を溶液粘度 $C(=0.4)$ で除した値。

【0011】また、本発明の樹脂組成物は、少なくともかかる炭素繊維束または前記炭素繊維束を切断したチョップド炭素繊維と熱可塑性樹脂とからなり、本発明の成形材料、成形品は、かかる樹脂組成物を用いて加工、成形されることを特徴とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、前記課題、すなわち、優れた導電性（低い体積固有抵抗値、低い表面抵抗値、高い電界シールド性）、力学的特性、成形性（成形時の流動性、成形の容易さなど）を兼ね備えた炭素繊維束、樹脂組成物、成形材料およびそれを用いた成形品について鋭意検討し、特定条件を満たすサイジング剤を付着させた炭素繊維束、樹脂組成物、成形材料およびそれを用

いた成形品をつくってみたところ、かかる課題を一挙に解決することを究明したものである。以下、本発明について順に説明する。

【0013】一般的にサイジング剤とは、付着させる繊維束の集束、成形品にする際に併用するマトリックス樹脂との親和性の制御などの所望の機能を繊維束に付与するものを指す。本発明においては、本発明の課題を解決することを目的として炭素繊維の表面に付着させるものを総じてサイジング剤と称し、特に本発明の飽和ポリエステル系サイジング剤は、下記還元粘度 η_{sp}/C が0.3～2の範囲である。

【0014】ここで、還元粘度 η_{sp}/C とは、絶乾状態の飽和ポリエステル系サイジング剤を、フェノール/テトラクロロエタン=6：4の混合溶媒にて溶液濃度 $C=0.4\text{ g}/100\text{ ml}$ になるように溶かした試料溶液について、30℃の恒温槽内でウベローデ型粘度計で2つの標線間を流れる秒数を測定し、フェノール/テトラクロロエタン6：4の混合溶媒に対する前記試料溶液の秒数比で表される相対粘度 η_{rel} から1を減じた比粘度 η_{sp} を溶液粘度 $C(=0.4)$ で除した値を指す。

【0015】サイジング剤として、前述の範囲の飽和ポリエステル系樹脂を用いた場合に本発明の課題を解決できる理由の詳細は定かではないが、現在の処は下述の様に推察される。つまり、成形品中において絶縁体であるサイジング剤が炭素繊維の表面に付着し、成形品となっても絶縁被膜を形成し続けた状態である場合には導電性に劣るが、本発明の特定粘度範囲の飽和ポリエステル系サイジング剤の場合には、成形中に炭素繊維の表面からマトリックス樹脂である熱可塑性樹脂中に分散し、炭素繊維の表面に残存しないことにより、炭素繊維同士の接触を阻害せずに直接接触させ、導電性に優れると推察される。

【0016】ここで、サイジング剤が存在しない場合が最も導電性に優れるようにも考えられるが、実際にはそうではなく、サイジング剤としてマトリックス樹脂である熱可塑性樹脂と同一のものをを用いた場合は、本発明の課題である導電性に優れた成形品を得ることができない。これは、前記熱可塑性樹脂をサイジング剤とした場合は、その熔融温度（熔融粘度）の高さにより炭素繊維の均一な分散性に劣ることによると考えられる。一方、本発明の特定粘度範囲の飽和ポリエステル系サイジング剤を用いた場合には、マトリックス樹脂である熱可塑性樹脂よりも適度に低い熔融温度（熔融粘度）を有することにより、炭素繊維の均一な分散に寄与していると推察される。

【0017】このように、本発明は、還元粘度が特定範囲の飽和ポリエステル系樹脂をサイジング剤として炭素繊維の表面に付着させることにより本発明の課題を解決できることを見出したものであり、従来のようにサイジング剤自体の導電性を向上させることを利用したの提案

などとは技術的発想が根本的に異なる。

【0018】つまり、本発明のサイジング剤は、前述のように適度の流動性を有することにより炭素繊維の均一な分散が達成でき、且つ成形温度においても著しい分解が発生せずに、変性したサイジング剤が炭素繊維の表面に絶縁被膜を形成しにくいものを意図したものであり、還元粘度 η_{sp}/C が0.3～2の範囲である飽和ポリエステル系樹脂によりそれらは達成される。還元粘度 η_{sp}/C が2を超える場合は流動性に劣り、炭素繊維の均一な分散が達成しにくく、特に炭素繊維の繊維長さが長い場合は、炭素繊維の未分散が発生しやすくなる。また、還元粘度 η_{sp}/C が0.3未満の場合は流動性には優れるものの、成形温度において著しい分解が発生しやすく、変性したサイジング剤が炭素繊維の表面に絶縁被膜を形成しやすくなるため好ましくない。より好ましくは η_{sp}/C が0.4～1.2、更に好ましくは0.45～0.9の範囲であるポリエステル樹脂である。とりわけ、 η_{sp}/C 0.5～0.7の範囲であるポリエステル樹脂が好ましい。

【0019】前述の飽和ポリエステル系サイジング剤の還元粘度 η_{sp}/C は、炭素繊維に付着させる前のサイジング剤から測定してもよいし、炭素繊維にサイジング剤を付着させた後に抽出したサイジング剤から測定してもよい。

【0020】炭素繊維束から飽和ポリエステル系サイジング剤を抽出して測定する場合には、炭素繊維が不溶で且つ飽和ポリエステル系サイジング剤が可溶な溶媒、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソブタノール、*n*-ブタノール、イソアミルアルコールなどのアルコール類や、ヘキサフルオロイソプロパノール、ジメチルホルムアルデヒド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、イソホロン、*n*-ブチルセロソルブ、*m*-ブチルセロソルブフェノール、テトラクロロエタン、*o*-クロロフェノール、フェノール、ジクロロエタン、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、水などにサイジング剤が付着した炭素繊維束を浸漬する（溶けにくい場合には更に加熱や振動付与することにより飽和ポリエステル系サイジング剤を抽出し、サイジング剤の溶解した溶液を脱溶媒または脱水して前述の還元粘度の評価に供する。抽出したサイジング剤の溶解溶液に炭素繊維などの不純物が混入した場合には、脱溶媒または脱水する前に、フィルター（例えばPTFEフィルター）などで不純物を濾過したものを脱溶媒または脱水する。

【0021】ここで、サイジング剤としての本発明の飽和ポリエステル系樹脂は、例えば実質的に多塩基酸と多価アルコールとの重縮合物、環状ラク톤の開環重合

物、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物、二塩基酸とグリコールとの重縮合物、これらの共重合体や混合物などが挙げられる。多塩基酸成分としては、コハク酸、アジピン酸、アゼラン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビス（フェノキシ）エタン-*p*, *p'*-ジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、およびそれらの誘導体などが挙げられる。多価アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジジオール、ビスフェノールA、ハイドロキノン、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、それらの誘導体などが挙げられる。ヒドロキシカルボン酸成分としては、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、およびそれらの誘導体などが挙げられる。

【0022】その中でも、サイジング剤としての本発明の飽和ポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸とグリコールとの重縮合物であるのが好ましく、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸およびそれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種を含むジカルボン酸と、グリコール成分として、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロパンジオール、1,4-ブタンジオールおよびそれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種を含むグリコールとの重縮合物が好ましい。とりわけ、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、それらの誘導体から選ばれる少なくとも1種を含むジカルボン酸と、エチレングリコールおよびその誘導体から選ばれる少なくとも1種を含むグリコールとの重縮合物が好ましい。特にジカルボン酸成分の30mol%以上（より好ましくは50mol%以上、更に好ましくは70mol%以上）がテレフタル酸およびまたはイソフタル酸であるのが好ましく、グリコール成分の30mol%以上（より好ましくは50mol%以上、更に好ましくは70mol%以上）がエチレングリコールであり、3価以上のアルコール成分を用いる場合には70mol%以下（より好ましくは30mol%以下、更に好ましくは0mol%）であるのが好ましい。

【0023】また、これらの飽和ポリエステル系樹脂をサイジング剤として用いる場合、これらは水溶性または

部分水溶性であることが好ましく、分子鎖中または末端基にポリアルキレンオキシド鎖、スルホン酸基またはその塩、カルボキシル基またはその塩、アミノ基またはその塩などを導入することにより達成することができ、その中ではポリアルキレンオキシド鎖の導入および/またはスルホン酸基またはその塩の導入が好ましく、その塩としてはアルカリ金属塩が好ましい。

【0024】また、かかる飽和ポリエステル系サイジング剤は、その分子鎖が直鎖型であるのが好ましい。分子鎖が直鎖型ではない場合（例えば、分岐型など）は、サイジング剤が成形時の温度により大きな分子構造の変化を伴い、炭素繊維の表面に比較的強固な絶縁被膜を形成しやすく、本来の導電性が得られにくい。ここで、直鎖型の分子鎖とは、分子の主鎖に側差を有していないものを指す。かかる側鎖としては、芳香環や、脂環や、主鎖からメチレンなどの炭素原子数が1または2の分岐鎖は含まないものとする。

【0025】更に、かかる飽和ポリエステル系サイジング剤は、マトリックス樹脂である熱可塑性樹脂の熔融温度 T_m とサイジング剤の熔融温度 T_s との差（ $T_m - T_s$ ）が20～250℃の範囲であるのが好ましい。（ $T_m - T_s$ ）が20℃未満である場合、サイジング剤の熔融粘度が高すぎ、前述のように炭素繊維の均一な分散が達成しにくい。また、（ $T_m - T_s$ ）が250℃を越える場合には、サイジング剤の分解が著しく発生し、前述のように変性したサイジング剤が炭素繊維の表面に絶縁被膜を形成しやすくなるため所望の効果が得られにくい。好ましくは（ $T_m - T_s$ ）が40～230℃の範囲であり、より好ましくは50～220℃の範囲である。とりわけ70～200℃の範囲であるのが好ましい。ここで、熔融温度とは、融点を示すものについては、示差熱量測定において、重合を完了したサイジング剤を室温から10℃/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度 T の観測後、 $T + 20$ ℃の温度で5分間保持した後、10℃/分の降温条件で室温まで一旦冷却した後、再度10℃/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度を指す。融点を示さないものについては、JIS K 2531（環球法）による軟化温度を指す。

【0026】本発明のサイジング剤としては、前述の飽和ポリエステル系サイジング剤が含まれていれば特に制限はなく、飽和ポリエステル系サイジング剤を単独で用いても、その他のサイジング剤と併用して用いてもよい。なお、本発明の飽和ポリエステル系サイジング剤の分子鎖中にイソシアネート成分が共重合されていると、本発明の効果が十分に発揮されにくい。好ましくない。イソシアネート成分は飽和ポリエステル系サイジング剤に共重合されていなければ大きな問題なく、その他のサイジング剤として混合、併用する場合には問題ない。

【0027】本発明の飽和ポリエステル系サイジング剤は、炭素繊維に対して0.01～20重量%の範囲で付着しているのが好ましい。これより少ない場合、所望の効果が得られにくい。逆にこれより多い場合は、優れた導電性が得られにくく好ましくない。より好ましくは0.05～10重量%、更に好ましくは0.1～3重量%の範囲である。とりわけ、0.2～1.5重量%の範囲が好ましい。

【0028】炭素繊維へのサイジング剤の付着を均一なものにするために、表面張力を低下させることが有効であるが、そのために更に界面活性剤、有機溶媒、潤滑剤、消泡剤などの処理剤（1）を付与することができる。前記処理剤（1）の付与方法としては、それらを予め炭素繊維に付与させた後にサイジング剤を付着させたり、サイジング剤の溶液に処理剤（1）の溶液を配合してサイジング剤と共に付着させたりすることができる。

【0029】かかる界面活性剤とは、例えばアルキル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシアルキレンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムなどのアニオン系界面活性剤や、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール、またはその共重合体などを含むポリアルキレングリコール類、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテルなどのノニオン系界面活性剤が挙げられ、その中でもポリアルキレングリコール類（特にポリエチレングリコール）などのノニオン系界面活性剤が好ましい。

【0030】かかる有機溶媒とは、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソブタノール、*n*-ブタノール、イソアミルアルコールなどのアルコール類や、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、イソホロン、*n*-ブチルセロソルブ、*t*-ブチルセロソルブなどが挙げられる。

【0031】かかる潤滑剤とは、例えばキャンディラワックス、カルナウバワックス、木ロウなどの植物系ワックス、みつろう、ラノリン、鯨ロウなどの動物系ワックス、モンタンワックス、石油ワックスなどの鉱物系ワックス、テトラエチレンペンタミンジステアレート、ブチルステアレートなどの脂肪酸系滑剤などが挙げられる。

【0032】これら界面活性剤を使用する場合は、その添加は少量で十分であり、炭素繊維に対して0.005～3重量%または処理液に対して0.01～6%の範囲が好ましい。有機溶媒を使用する場合は、その添加量は処理溶液に対して0.1～40重量%の範囲が好ましい。潤滑剤を使用する場合は、その添加は、少量で十分

であるが、好ましくは炭素繊維に対して0.005～3重量%、または処理液に対して0.01～6重量%の範囲であるのがよい。

【0033】また、本発明の炭素繊維束または後述のチョップド炭素繊維を用いた成形品が、本発明の課題である高い力学的特性を達成するためや、チョップド炭素繊維として高い集束性を付与するためには、炭素繊維と後述の構成要素[B]である樹脂との密着性・接着性を高くすることや、炭素繊維束の集束能を高くすることが有効であるが、そのために更に処理剤(2)として、カップリング剤、接着性向上剤、集束剤などを、予め炭素繊維に付与することができる。

【0034】かかる処理剤(2)の付与方法としては、それらを炭素繊維に付与させた後に本発明のサイジング剤を付着させたり、本発明のサイジング剤の溶液に処理剤(2)の溶液を配合して、これを他のサイジング剤と共に付着させたり、本発明のサイジング剤を炭素繊維に付着させた後に付与することができる。特に集束性を付与する場合には、本発明のサイジング剤を付着させた後に、前記処理剤を付与すると、その効果が最大限に発現されるため好ましい。

【0035】かかる処理剤(2)としては、例えばシランカップリング剤(例えばアミノシラン、エポキシシラン、ビニルシラン、アクリルシラン、クロルシラン、メルカプトシランなど)、アルミネートカップリング剤、チタネートカップリング剤などカップリング剤、エポキシ系、ウレタン系、エステル系、アミド系、アクリル系、オレフィン系、ビニル系、スチレン系、フェノール系樹脂、液晶性樹脂などが挙げられる。

【0036】これら処理剤(2)を付与する場合は、炭素繊維に対して0.01～12重量%の範囲が好ましい。これより少ない場合、所望の効果が得られにくい。またこれより多い場合は、優れた導電性が得られにくく好ましくない。より好ましくは0.1～6重量%、更に好ましくは0.2～3重量%の範囲である。

【0037】これら飽和ポリエステル系サイジング剤は、処理剤(1)、処理剤(2)など各種サイジング剤、その他炭素繊維に付着させる全ての付着物の総量に対して、本発明の飽和ポリエステル系サイジング剤が、好ましくは5重量%以上、より好ましくは30重量%以上、更に好ましくは65重量%以上、とりわけ70重量%以上の範囲であるのが好ましい。これより少ない場合、本発明の効果が十分に発現されない場合がある。

【0038】本発明の飽和ポリエステル系サイジング剤、場合によっては処理剤(1)、処理剤(2)は、溶媒液または水溶液または水系エマルジョンまたはそれらの混合液による溶液の状態にて炭素繊維に接触または浸漬させ、その後に水および/または溶媒を乾燥させることにより炭素繊維に付着してもよいが、作業環境の面から溶媒を含まない水溶液または水系エマルジョン溶液を

用いて炭素繊維に付着させるのが好ましい。なお、サイジング剤の付着量は、溶液の濃度により調整することができる。

【0039】本発明の炭素繊維とは、例えば、ポリアクリロニトリル(PAN)系、ピッチ(等方性、メソフェーズなど)系、セルロース(ビスコースレーヨン、酢酸セルロースなど)系、気相成長(炭化水素など)系などからつくられた炭素繊維や黒鉛繊維、それらをニッケル、イッテルビウム、金、銀、銅などの金属を、メッキ法(電解、無電解)、CVD法、PVD法、イオンプレーティング法、蒸着法などにより少なくとも1層以上被覆して構成された金属被覆炭素繊維や、これらを2種類以上ブレンドして構成されたものを指す。また、前記炭素繊維とガラス繊維やアラミド繊維などのその他の強化繊維とをブレンドしたものも本発明では使用することができる。かかる炭素繊維としては、強度と弾性率などの力学的特性と価格とのバランスに優れたPAN系炭素繊維および/または高い導電性を有する気相成長系炭素繊維が好ましい。

【0040】ここで、気相成長系炭素繊維とは、気相で結晶を成長させる製造方法により得られる一般的には不連続な炭素繊維、黒鉛繊維、ナノチューブを指し、針状やコイル状やチューブ状の形態など任意の形態をとることができる。かかる製造方法としては、例えば特開平5-221622号公報などに開示されているように、ベンゼン、メタン、一酸化炭素などの炭素化合物と、触媒であるフェロセン、メタロセンなどの鉄系、ニッケル系の有機遷移金属化合物とを水素などのキャリアガス中で高温焼成(一般的には800～1300℃)する方法が例として挙げられる。

【0041】これら炭素繊維は、平均単繊維直径が0.01～20μmの範囲であるのが好ましい。より好ましくは1～16μm、更に好ましくは2～13μmの範囲である。とりわけ4～11μmの範囲であるのが好ましい。平均単繊維直径が0.01μm未満では、炭素繊維として製造することが困難になるだけでなく、力学的特性に劣る場合がある。また、炭素繊維を用いて樹脂組成物を得る場合、炭素繊維束中への樹脂の含浸が困難となり、成形品中での炭素繊維の分散性に劣るなどの問題を生じる場合がある。一方、平均単繊維直径が20μmを超えても、炭素繊維としての力学的特性に劣り、所望の導電化効果や補強効果が得ることができない場合がある。なお、気相成長系炭素繊維では、アスペクト比が5～1000の範囲であり、かつ平均単繊維直径が0.01～1μmの範囲、好ましくは0.1～0.5μmの範囲であると、その導電性付与効果が高いため好ましい。

【0042】本発明の炭素繊維束は、連続繊維(フィラメント)タイプの場合、フィラメント数が4000～35000本の範囲で束ねられていることが好ましい。フィラメント数が4000本未満であると、炭素繊維自

体の生産性に劣るため好ましくない。また、フィラメント数が350000本より多いと、炭素繊維束として取り扱い性に劣るだけでなく、それらの炭素繊維束を用いて得られた成形品は導電性や力学的特性に劣る場合があり、本発明の効果を効率的に発現できないため好ましくない。より好ましいフィラメント数は6000~100000本、さらに好ましくは12000~75000本の範囲である。とりわけ24000~48000本の範囲が好ましい。

【0043】本発明で使用する炭素繊維としては、広角X線回折法により測定された結晶サイズ（以下、 L_c と記す）が、1~6 nmの範囲であることが好ましい。 L_c が1 nm未満である場合、炭素繊維の炭化もしくは黒鉛化が十分ではなく、炭素繊維自体の導電性が低くなる。このことに起因して、得られた成形品の導電性が劣る場合があるため好ましくない。一方、 L_c が6 nmを越える場合、炭素繊維の炭化もしくは黒鉛化は十分であり、炭素繊維自体の導電性には優れるものの脆く繊維折損しやすくなる。このことに起因して、成形品中の繊維長さが短くなり、優れた導電性が期待できないため好ましくない。より好ましくは1.3~4.5 nm、さらに好ましくは1.6~3.5 nmの範囲である。とりわけ好ましくは1.8~2.8 nmの範囲であるものがよい。なお、広角X線回折法による L_c の測定は、日本学術振興会第117委員会、炭素、36、p25（1963）に記載された方法にて行った。

【0044】本発明で使用する炭素繊維としては、X線光電子分光法により測定される炭素繊維表面の酸素（O）と炭素（C）の原子数の比である表面官能基量（O/C）が、0.02~0.4の範囲であるのが好ましい。（O/C）が0.02より小さいことは、炭素繊維表面に樹脂との接着に寄与するような官能基（例えばヒドロキシル基、カルボキシル基など）が非常に少ないことを意味する。炭素繊維と樹脂との接着性が劣ると、所望の力学的特性が得られないため好ましくない。逆に（O/C）が0.4より大きいことは、炭素繊維表面の酸性水溶液、もしくはアルカリ水溶液中での電解処理などによる表面処理が必要以上に行われており、炭素や黒鉛の結晶構造が破壊されて、炭素繊維表面に脆弱層が形成されていることを意味する。この場合、炭素繊維同士が接触した接触抵抗が高くなり、成形品に優れた導電性が期待できないため好ましくない。

【0045】更に、（O/C）を0.02~0.4の範囲にすることは、成形品中の炭素繊維の分散性など、炭素繊維と樹脂との接着性以外にも好ましい効果をもたらす。より好ましい（O/C）は0.02~0.2、さらに好ましくは0.03~0.15の範囲である。とりわけ0.04~0.1の範囲が好ましい。

【0046】ここで、表面官能基（O/C）は、X線光電子分光法により次のような手順によって測定した。な

お、本発明では島津製作所（株）製ESCA-750を用いて測定を行い、前記感度補正值は2.85であった。

（1）まず、サイジング剤などを溶媒で除去した炭素繊維を銅製の試料支持台上に拡げて並べた後、光電子脱出角度を 90° とし、X線源として $MgK\alpha 1, 2$ を用い、試料チャンバー中を $1.3 \times 10^{-6} Pa$ （ $1 \times 10^{-8} Torr$ ）に保つ。

（2）測定時の帯電に伴うピークの補正として C_{1s} の主ピークの運動エネルギー値 $B.E.$ を284.6 eVに合わせる。 C_{1s} ピーク面積は、282~296 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。 O_{1s} ピーク面積は、528~540 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。

（3）ここで表面官能基量（O/C）とは、前記 O_{1s} ピーク面積と C_{1s} ピーク面積の比から、装置固有の感度補正值を用いて原子数比として算出する。

【0047】炭素繊維は、表面官能基（O/C）が0.02~0.2の範囲であれば、炭素繊維は酸性水溶液中もしくはアルカリ水溶液中での電解処理が施されていてもよいが、より（O/C）を好ましい範囲に制御しやすい酸性水溶液中で電解処理されているのが好ましい。

【0048】また、本発明で使用する炭素繊維としては、引張破断伸度は少なくとも1.5%以上の炭素繊維がよい。引張破断伸度が1.5%未満である場合、本発明の樹脂組成物を用いた成形材料の製造工程（特に樹脂含浸工程）や成形工程で炭素繊維が切断されやすく、成形材料中、およびその成形品中の炭素繊維長さを大きくすることができないため、優れた導電性、力学的特性に劣るだけでなく、成形材料の高い生産性が達成できない。前記問題を解決するためには、引張破断伸度が1.5%以上、より好ましくは引張破断伸度が1.7%以上、更に好ましくは引張破断伸度が1.9%以上の炭素繊維を用いるのがよい。本発明で使用する炭素繊維の引張破断伸度に上限はないが、一般的に5.0%以下である。

【0049】本発明のチョップド炭素繊維は、上記の連続炭素繊維束を1~26 mmの範囲に切断したものを指す。チョップド炭素繊維が1 mm未満であると、切断時に集束させた炭素繊維が開繊しやすくなり、毛羽・毛玉が発生し、チョップド炭素繊維として集束性に問題を有する場合がある。また26 mmを超えると、樹脂と混練する際、押出機供給口（ホッパー、供給配管など）で詰まったり、ブリッジしやすくなり、押出機への供給に問題を有する場合がある。より好ましい切断長さは2~13 mmの範囲であり、更に好ましくは3~10 mmの範囲である。

【0050】ここで、連続炭素繊維束の切断方法としては特に制限はなく、サイジング剤、場合によっては処理剤（1）、処理剤（2）を水溶液または水系エマルジョ

ンまたは溶媒液またはそれらの混合液により炭素繊維に付着・付与させた後、その水分（または溶媒）を乾燥させてから切断しても、乾燥する前に切断し、その後に乾燥させてもよい。より集束性を高く切断するために、上記の水溶液または水エマルジョンまたは溶媒液またはそれらの混合液を付着・付与させた後、その含水率（または含溶媒率）が3～80%の範囲であるうちに切断し、その後に含水率（または含溶媒率）が3%未満になるように乾燥させるのが好ましい。好ましい切断前の含水率（または含溶媒率）は10～70重量%の範囲であり、より好ましくは15～60重量%の範囲である。

【0051】なお、かかる含水率（または含溶媒率）とは、水または溶媒の沸点+40℃の循環雰囲気中で2時間以上（好ましくは4時間以上）乾燥させたものの重量を乾燥前の重量で除した値を百分率に換算した値を指し、測定対象物の重量上限は30gとした。

【0052】含水率が高い炭素繊維を乾燥させる場合には、振動を付与しながら乾燥させるのが好ましい。乾燥時に振動を与えないと得られるチョップド炭素繊維の集束性が劣るため好ましくない。与える振動としては、振動数5～50サイクル/秒、振幅1～15mmの範囲であるのが好ましく、更に好ましくは振動数10～40サイクル/秒、振幅2～12mmの範囲である。

【0053】本発明のチョップド炭素繊維は嵩密度が高い方が、また安息角が低い方が好ましく、嵩密度が0.25g/ml以上であるのが好ましい。また、安息角は50°以下であるのが好ましい。嵩密度が0.25g/ml未満のものや、安息角が50°を超えるものは、完全に集束されているとはいえず、運搬中の振動や機械的混合により、チョップド炭素繊維が開繊して毛羽や毛玉が発生し、それが後述の熱可塑性樹脂と混練する場合などにはホッパー中に詰まったり、ブリッジしたりして、作業上もその作業環境上も問題となるため好ましくない。より好ましい嵩密度は0.35g/ml以上、更に好ましくは0.45g/ml以上である。また、より好ましい安息角は40°以下、更に好ましくは35°以下である。

【0054】ここで、嵩密度とは、チョップド炭素繊維100gを500mlメスシリンダーに入れた後、メスシリンダーに数回振動を与え、その時の体積にて投入重量を除した値を指し、単位はg/mlとした。また、安息角とは、水平な平面の同一箇所にチョップド炭素繊維100gを漏斗を用いてゆっくり落下させ、その時に堆積した山の傾斜角度を指す。

【0055】本発明における樹脂組成物は、少なくとも前述の炭素繊維束、チョップド炭素繊維である構成要素[A]と後述の熱可塑性樹脂である構成要素[B]とからなる。

【0056】本発明の構成要素[B]とは、得られた成形品の衝撃強度に優れ、かつ成形効率の高いプレス成形

または射出成形が可能である熱可塑性樹脂である。

【0057】かかる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、液晶ポリエステル等のポリエステルや、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリブチレン等のポリオレフィンや、スチレン系樹脂の他や、ポリオキシメチレン（POM）、ポリアミド（PA）、ポリカーボネート（PC）、ポリメチレンメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリスルホン（PSU）、ポリエーテルスルホン、ポリケトン（PK）、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリアリレート（PAR）、ポリエーテルニトリル（PEN）、フェノール（ノボラック型など）フェノキシ樹脂、フッ素樹脂、更にポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、飽和ポリエステル系、ポリアミド系、ポリブタジエン系、ポリイソブレン系、フッ素系等の熱可塑エラストマー等や、これらの共重合体、変性体、および2種類以上ブレンドした樹脂などであってもよい。また、更に耐衝撃性向上のために、上記熱可塑性樹脂にその他のエラストマーもしくはゴム成分を添加した樹脂であってもよい。

【0058】本発明における構成要素[B]としては、その中でもスチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオレフィン樹脂、液晶性樹脂およびフェノール系樹脂から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂がより好ましい。

【0059】本発明における熱可塑性樹脂としては、結晶性の熱可塑性樹脂（以下、結晶性樹脂と呼ぶ）よりも、非晶性の熱可塑性樹脂（以下、非晶性樹脂と呼ぶ）の方が本発明の効果を最大限に利用できる場合が多い。一般的に非晶性樹脂は、結晶性樹脂より寸法安定性に優れ、耐衝撃性にも優れるものの、熔融粘度が高いため、優れた導電性を得るために必要な量の炭素繊維を単に配合すると、成形性に著しく劣るのが一般的であった。しかし、本発明の樹脂組成物において、熱可塑性樹脂として特に非晶性樹脂を使用した場合、本発明の構成要素[A]を用いることにより、炭素繊維の配合量を従来よりも低減することができ、上記の成形性の問題を大幅に改善することができるだけでなく、コストをも改善でき、本発明の効果が最大限に発現される。

【0060】前記非晶性樹脂としては、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂およびポリフェニレンエーテル樹脂の少なくとも1種類が配合されていることが好ま

しい。

【0061】かかるスチレン系樹脂とは、スチレンおよび／またはその誘導体（これらを総称して芳香族ビニル系単量体と称する場合がある）から生成した単位を含有する。

【0062】かかるスチレン系樹脂としては、スチレン系（共）重合体、ゴム強化スチレン（共）重合体が挙げられる。スチレン系（共）重合体としては芳香族ビニル系単量体の1種または2種以上を重合した重合体、芳香族ビニル系単量体の1種または2種以上とそれと共重合可能な単量体の1種または2種以上を共重合した共重合体が挙げられる。また、ゴム強化スチレン（共）重合体としては、スチレン単量体を含有する（共）重合体がゴム質重合体にグラフトした構造をとるものと、スチレン単量体を含有する（共）重合体がゴム質重合体に非グラフトした構造をとるものとが挙げられる。

【0063】グラフト構造をとるものとしては、ゴム質重合体に芳香族ビニル系単量体の1種または2種以上をグラフト重合したゴム強化グラフト重合体、ゴム質重合体に芳香族ビニル系単量体の1種または2種以上とそれと共重合可能な単量体の1種または2種以上をグラフト共重合したグラフト共重合体が挙げられる。

【0064】芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -ブチルスチレン、 p - m -ブチルスチレン、ビニルトルエン、 o -エチルスチレン、などを例として挙げられるが、特にスチレンが好ましい。

【0065】上記芳香族ビニル系単量体と共重合可能な単量体としては、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、シアン化ビニル系単量体などが代表例として挙げられる。かかる（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、 n -ブチル、 i -ブチルによるエステル化合物などが挙げられるが、メタクリル酸メチルが好ましく用いられる。また、かかるシアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどが挙げられるが、アクリロニトリルが好ましく用いられる。また必要に応じて、他のビニル系単量体、例えばマレイミド、 N -メチルマレイミド、 N -フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体などを使用することもできる。

【0066】上記ゴム状重合体としては、ガラス転移温度が0℃以下のものが好適であり、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム（NBR）などのジエン系ゴム、ポリアクリル酸ブチルなどのアクリル系ゴムおよびエチレン・プロピレン・非共役ジエン三元共重合体ゴム（EPDM）などのポリオレフィン系ゴムが挙げられ、なかでもポリブタジエン、エチレン・プロピレン・非共役ジエン三元共重合体ゴム（EPDM）が好ま

しく用いられる。

【0067】本発明において好ましいスチレン系樹脂としては、PS（ポリスチレン）等のスチレン系重合体、HIPS（高衝撃ポリスチレン）等のゴム強化スチレン系重合体、AS（アクリロニトリル／スチレン共重合体）等のスチレン系共重合体、AES（アクリロニトリル／エチレン・プロピレン・非共役ジエンゴム／スチレン共重合体）、ABS（アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体）、MBS（メタクリル酸メチル／ブタジエン／スチレン共重合体）、ASA（アクリロニトリル／スチレン／アクリルゴム共重合体）などのゴム強化（共）重合体等が挙げられ、なかでも特にPS（ポリスチレン）等のスチレン系重合体、AS（アクリロニトリル／スチレン共重合体）等のスチレン系共重合体、ABS（アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体）、ASA（アクリロニトリル／スチレン／アクリルゴム共重合体）が好ましい。

【0068】かかるポリカーボネート樹脂（以下、PC樹脂と記す）としては、芳香族二価フェノール系化合物とホスゲンまたは炭酸ジエステルとを反応させることにより得られる粘度平均分子量が10000～100000の範囲の芳香族ホモまたはコポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0069】ここでいう二価フェノール系化合物の具体例としては、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジフェニル）ブタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジエチルフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジエチルフェニル）プロパン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサンおよび1-フェニル-1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタンなどが挙げられ、これらは単独あるいは混合物として使用することができる。

【0070】かかるポリフェニレンエーテル系樹脂（以下、PPE樹脂と記す）としては、クロロホルム中、30℃で測定した固有粘度が0.01～0.8 dl/gの重合体好ましく用いられる。具体的には、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン）エーテル、2, 6-ジメチルフェノール／2, 4, 6-トリメチルフェノール共重合体、2, 6-ジメチルフェノール／2, 3, 6-トリエチルフェノール共重合体などを例として挙げることができる。

【0071】これら非晶性樹脂は2種以上を併用してもよく、具体的には、ABS樹脂またはASA樹脂またはAS樹脂とPC樹脂との組み合わせ、PPE樹脂とPS樹脂またはHIPS樹脂との組み合わせ、PC樹脂とP

S樹脂またはHIPS樹脂との組み合わせなどの例を好ましく挙げることができる。

【0072】また、その他の特性、例えば耐薬品性、成形時の流動性などを付与させるためにこれら非晶性樹脂、または2種類以上の非晶性樹脂を併用したものの一部（通常、樹脂成分の70重量%以下、好ましくは60重量%以下、特に好ましくは50重量%以下）を結晶性樹脂に置き換えることが可能である。このような結晶性樹脂としては、例えばポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオレフィン樹脂、液晶性樹脂などが挙げられ、具体的には、PC樹脂またはPC樹脂とABS樹脂との組み合わせまたはPC樹脂とASA樹脂との組み合わせとPBT樹脂および/またはPETとの組み合わせ、ABS樹脂とポリアミド樹脂との組み合わせ、PC樹脂とポリアミド樹脂との組み合わせ、PC樹脂またはPC樹脂とABS樹脂との組み合わせまたはPC樹脂とASA樹脂との組み合わせと液晶性樹脂との組み合わせ、PPE樹脂とポリアミド樹脂との組み合わせ、PPE樹脂とPS樹脂またはHIPS樹脂との組み合わせと液晶性樹脂との組み合わせなどの例を好ましく挙げることができる。

【0073】一方、結晶性樹脂を使用した場合にも、成形品中での構成要素[A]の更なる分散性向上を達成することができる。前記結晶性樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリオレフィン樹脂、液晶性樹脂の少なくとも1種類が配合されていることが好ましい。これら結晶性樹脂は2種以上を併用してもよく、具体的には、ポリアミド樹脂と液晶性樹脂との組み合わせ、ポリエステル樹脂と液晶性樹脂との組み合わせ、ポリプロピレン樹脂と液晶性樹脂との組み合わせなどの例を好ましく挙げることができる。

【0074】かかるポリオレフィン樹脂とは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などの通常炭素数が2~10個程度の α -オレフィンを主たる構成単位として含む重合体である。また、これら α -オレフィンの単独重合体や共重合体、およびそれらと酢酸ビニルやアクリル酸エステルや（無水）不飽和カルボン酸や不飽和シラン化合物などとの共重合体なども含まれる。好ましいポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、エチレン/プロピレン共重合体などが挙げられ、これらを単独もしくは混合物として使用することができる。

【0075】なお、本発明におけるかかる液晶性樹脂とは、溶融時に異方性を形成し得る樹脂であり、液晶ポリエステル、液晶ポリエステルアミド、液晶ポリカーボネート、液晶ポリエステルエラストマーなどが挙げられ、中でも液晶ポリエステル、液晶ポリエステルアミドなどが好ましく用いられる。とりわけ好ましい液晶性樹脂と

しては、液晶ポリエステルが挙げられる。

【0076】本発明における結晶性の熱可塑性樹脂として、特に好ましくは構成要素[A]との界面接着性の面から、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂を使用するのがよい。

【0077】本発明において、特に有用なポリアミド樹脂は、150℃以上の融点を有する上に、耐熱性や強度に優れたナイロン樹脂であり、具体的な例としてはナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン9T、ナイロン66/6T、ナイロン6T/6、ナイロン6I/6、ナイロン66/6T、ナイロン66/6I、ナイロン12/6T、ナイロン66/6T/6I、ナイロン6T/6I、ナイロン6T/M5T、ナイロンXD6、およびこれらの混合物ないし共重合体などを好ましく使用することができる。

【0078】また、特性（特に耐衝撃性）改良の必要性に応じて、酸変性オレフィン系重合体、オレフィン系共重合体、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエステルエラストマーなどのエラストマーから選ばれる1種または2種以上の混合物を添加して、所望の特性をさらに付与した樹脂も使用することもできる。

【0079】かかるポリエステル樹脂としては、実質的に、ジカルボン酸とグリコールとの重縮合物、環状ラク톤の開環重合体、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物、二塩基酸とグリコールとの重縮合物などが挙げられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂およびポリエチレン-1, 2-ビス（フェノキシ）エタン-4, 4'-ジカルボキシレート樹脂などのほか、ポリエチレン-1, 2-ビス（フェノキシ）エタン-4, 4'-ジカルボキシレート樹脂などのほか、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート樹脂およびポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート/イソフタレート樹脂などの共重合体や混合物を挙げることができる。

【0080】特に本発明に好適なポリエステル樹脂としてはポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂を挙げることができ、より好ましくはポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT）樹脂である。

【0081】ここで、高い難燃性を成形品に付与する場

合には、前述の樹脂等にフェノール系樹脂を配合するのが好ましい。かかるフェノール系樹脂とは、少なくともフェノール性水酸基を有する成分を単独もしくは共重合されたものを指し、例えば各種フェノール樹脂（フェノールノボラック、クレゾールノボラック、オクチルフェノール、フェニルフェノール、ナフトールノボラック、フェノールアラキル、ナフトールアラキル、フェノールレゾールなど）や変性フェノール樹脂（アルキルベンゼン変性（特にキシレン変性）、カシュー変性、テルベン変性など）などが挙げられる。好ましいフェノール系重合体としては、フェノールノボラック樹脂、フェノールアラキル樹脂などが挙げられる。

【0082】本発明で用いられるフェノール系樹脂として特に優れたものとしては、フェノールノボラック、キシレン変性フェノール（とりわけメタキシレン変性フェノール）が挙げられ、特に樹脂に配合した場合、その親和性の高さに起因する優れた成形性と難燃性とを発現することができる。

【0083】本発明の飽和ポリエステル系サイジング剤と組み合わせると本発明の効果を最大限に発現する熱可塑性樹脂としては、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0084】本発明の樹脂組成物は、該樹脂組成物100重量%に対して、構成要素[A]は1～85重量%の範囲で配合されていることが望ましい。構成要素[A]が1重量%未満であると、所望の導電性が得にくく、85重量%を越えると、成形時の流動性が低下し、成形性に劣る。より好ましくは5～50重量%、更に好ましくは8～40重量%の範囲である。とりわけ15～30重量%の範囲であるのが好ましい。

【0085】本発明の樹脂組成物には、その目的に応じて更に充填材、導電性付与材、難燃剤（ハロゲン系（臭素化樹脂など）、アンチモン系（三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなど）、リン系（赤リン、ポリリン酸アンモニウム、ホスホネート、ホスフェートなど）、有機酸金属塩系（有ホウ酸金属塩、カルボン酸金属塩、芳香族スルホンイミド金属塩など）、無機系（硼酸亜鉛、亜鉛、酸化亜鉛、ジルコニウム化合物など）、窒素系（シアヌル酸、イソシアヌル酸、メラミン、メラミンシアヌレート、メラミンホスフェート、窒素化 Guanidine など）、フッ素系（PTFEなど）、シリコン系（ポリオルガノシロキサンなど）、金属水酸化物系（水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなど）、難燃助剤（酸化カドミウム、酸化亜鉛、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化スズおよび酸化チタンなど）、顔料、染料、滑剤、離型剤、相溶化剤、分散剤、結晶核剤（マイカ、タルク、カオリンなど）、可塑剤（リン酸エステルなど）、熱安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、紫外線

吸収剤、流動性改質剤、発泡剤、抗菌剤、制振剤、防臭剤、撓動性改質剤、帯電防止剤（ポリエーテルエステルアミドなど）等の任意の添加剤を、単独でも、2種類以上ブレンドしたものでも使用することができる。

【0086】ここでいう充填材とは、力学的特性（例えば引張強度、弾性率、伸度、衝撃強度、線膨張率、熱変形温度など）、熱的特性（例えば熱膨張率、熱伝導率など）、成形加工性（例えばスクリーへの噴込、粘度、充填度、成形収縮、バリ、ヒケ、表面平滑性など）、比重、異方性などの制御や、コストの低減など、本発明の樹脂組成物に用途に応じた効果を付与するために配合される。かかる充填材としては、例えば、マイカ、タルク、カオリン、セリサイト、ベントナイト、ゾノトライト、セピオライト、ス멕タイト、モンモリロナイト、ワラストナイト、シリカ、炭酸カルシウム、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アンチモン、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸亜カルシウム、ホウ酸アルミニウム、ウイスカ、チタン酸カリウム、ウイスカ、高分子などを使用できる。これらの充填材は単独でも、2種類以上ブレンドしたものでもよく、表面処理されていても有機化処理されていてもよい。これらの中でも樹脂中での分散性、力学的特性、コスト、導電性などのバランスから、ガラス繊維、ワラストナイト、モンモリロナイト、酸化チタン、チタン酸カリウムが好ましい。

【0087】また、ここでいう導電性付与材とは、導電性を有しているものをいい、例えば金属（粒子状、フレーク状、リボン状など）、金属酸化物（粒子状など）、カーボン（カーボンブラックなど）、グラファイト（鱗片状、膨張粒子状、微細粉末状など）、そのもの自体が導電性を有する充填材や、非導電性の充填材の表面に導電体を被覆したもの、導電性高分子などが挙げられ、これらを単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。前述の充填材に被覆される導電体とは、導電性を有しているものを差し、例えば金属、金属酸化物、カーボンなどが挙げられるが、その中でも最も導電性の高い金属が好ましい。これらの中でも樹脂中での分散性、力学的特性、コスト、導電性などのバランスから、カーボンブラックが好ましい。

【0088】なお、本発明の樹脂組成物に上記充填材、導電性付与材、難燃剤などを配合する場合には、樹脂などに予め押出機などにより混練してもよいし、樹脂組成物とは別にドライブレンド、塗布などにより配合してもよい。また、樹脂の重合時に予め混合しておいてもよい。

【0089】本発明の樹脂組成物は、例えば射出成形（射出圧縮成形、ガスアシスト射出成形、インサート成形、超臨界流体微細発泡成形など）、ブロー成形、回転

成形、押出成形、プレス成形、トランスファー成形、フィラメントワインディング成形などの成形方法によって成形されるが、最も望ましい成形法は、生産性の高い射出成形により成形するのがよい。かかる成形に用いられる成形材料の形態としては、ペレット、スタンパブルシート、プリプレグ等を使用することができるが、最も望ましい成形材料は、射出成形に用いられるペレットである。前記ペレットは、一般的には、所望量の樹脂と繊維のチョップド糸、もしくは連続繊維を押出機中で混練し、押出、ペレタイズすることによって得られたものを指す。前述のペレットは、ペレットの長手方向の長さより、ペレット中の繊維長さの方が短くなるが、本発明というペレットには、長繊維ペレットも含まれる。長繊維ペレットとは、特公昭63-37694号公報に示されるような、繊維がペレットの長手方向に、ほぼ平行に配列し、ペレット中の繊維長さが、ペレット長さと同一もしくはそれ以上であるものを指す。この場合、樹脂は繊維束中に含浸されていても、繊維束に被覆されていてもよい。特に樹脂が被覆された長繊維ペレットの場合、繊維束には被覆されたものと同じか、あるいは被覆された樹脂よりも低粘度（もしくは低分子量）の樹脂が、予め含浸されていてもよい。

【0090】本発明の樹脂組成物からなる成形品が、優れた導電性、力学的特性（特に強度、耐衝撃性）を兼ね備えるためには、成形品中の炭素繊維長さを長くすることが有効であるが、そのためには、前述のペレットの中でも長繊維ペレットを用いて成形するのが望ましい。

【0091】前記ペレットを得るための押出による混練、ペレタイズにおいて、優れた導電性、力学的特性（強度、耐衝撃性）を同時に達成するためには、ペレットさらには成形品中の炭素繊維長さを長くすることが有効であるが、この場合、特に押出条件および押出機、さらにペレット姿の影響を考慮しなければならない。押出条件に関していえば、吐出量が低いほど、スクリュウ回転数が遅いほど、ペレット中の炭素繊維長さが長くできる傾向がある。押出機については、軸数が少ないほど、ダイス径が太いほど、 L/d が短いほど、スクリュウ溝深さが深いほど、圧縮比が低いほど、ペレット中の炭素繊維長さが長くできる傾向がある。ペレット姿については、直径、長さを大きくするほど、ペレット中の炭素繊維長さが長くできる傾向がある。

【0092】前記ペレットを用いた射出成形による成形品において、優れた導電性、力学的特性（強度、耐衝撃性）を同時に達成するためには、成形品中の炭素繊維長さを長くすることが有効であるが、この場合、特に成形条件および射出成形機、さらに金型の影響を考慮しなければならない。成形条件に関していえば、背圧が低いほど、射出速度が遅いほど、スクリュウ回転数が遅いほど、成形品中の炭素繊維長さが長くできる傾向があり、特に背圧は、計量性が不安定にならない程度に、できる

だけ低く設定するのが望ましい。望ましい背圧は0.1～1MPa程度である。射出成形機については、ノズル径が太いほど、ノズルのテーパ角度が小さいほど、スクリュウ溝深さが深いほど、圧縮比が低いほど、成形品中の炭素繊維長さが長くできる傾向がある。金型については、スプルー径、ゲート径を大きくするほど、成形品中の炭素繊維長さが長くできる傾向がある。

【0093】本発明における成形品は、優れた力学的特性だけでなく、優れた導電性を付与できるため、体積固有抵抗値が $50\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である成形品として用いられるのが好ましい。成形品としては、その体積固有抵抗値が $50\Omega\cdot\text{cm}$ を越える場合、電磁波シールド材等の用途には適応しにくく、用途が限定される場合がある。本発明の樹脂組成物より得られる成形品は、その体積固有抵抗値が、望ましくは $50\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であるものがよい。好ましくは $30\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、更に好ましくは $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、とりわけ $2\Omega\cdot\text{cm}$ 以下が好ましい。

【0094】本発明においては、体積固有抵抗値を測定する試験片を成形する場合、基本的に炭素繊維を試験片の測定方向に配向させるようにして試験片を得る。ここで測定方向とは、体積固有抵抗値を測定する端子が位置される直線と平行な方向を指す。特に射出成形にて成形する場合は、試験片の測定方向と直交方向の辺に位置したフィルムゲート（またはファンゲート）または測定方向の辺の内で測定方向と直交方向の辺の極近傍に位置するファンゲートにて充填させる金型を用いて成形して試験片を得る。

【0095】前記体積固有抵抗値は成形品から測定する。ここでいう体積固有抵抗値とは、絶乾状態（水分率0.05%以下）の直方体形状（長さ70mm×幅12.7mm×厚み2mm）を有している試験片の導電ペーストを塗布された両端部（幅×厚み面）の電気抵抗値から、測定機器、治具などの接触抵抗値を減じた値について、前記試験片の端部面積を乗じ、試験片長さで除すことにより算出する（単位は $\Omega\cdot\text{cm}$ ）。なお、電気抵抗値の測定にはデジタルマルチメーター（アドバンテスト社製R6581）を用いた。

【0096】また、本発明における成形品は、優れた力学的特性だけでなく、優れた導電性を付与できるため、表面抵抗値が $1\times 10^6\Omega/\square$ 以下である成形品として用いられるのが好ましい。成形品としては、その表面抵抗値が $1\times 10^6\Omega/\square$ を越える場合、帯電防止材等の用途には適応しにくく、用途が限定される場合がある。本発明の樹脂組成物より得られる成形品は、その表面抵抗値が、好ましくは $1\times 10^5\Omega/\square$ 以下であるものがよい。好ましくは $1\times 10^4\Omega/\square$ 以下、さらに好ましくは $1\times 10^3\Omega/\square$ 以下、とりわけ $1\times 10^2\Omega/\square$ 以下が好ましい。

【0097】本発明において、表面抵抗値を測定する試験片は、炭素繊維の配向性の影響を最小限にするため、

フィルムゲートにて成形される正方形の成形品（長さ80mm×幅80mm×厚み3mm）を用いる。その試験片に、幅20mm×長さ20mmの範囲で導電性ペーストを、図1に示す4箇所（1）～（4）に塗布するが、ここで隣り合う塗布部分が、お互いに幅方向に20mm、長さ方向に20mmの距離を有し、4箇所の塗布部分に囲まれる導電性ペーストが塗布されていない幅20mm×長さ20mmの範囲の中心点が成形品の中心点となるように塗布する。この導電性ペーストを塗布した試験片について絶乾状態（水分率0.05%以下）にて測定に供した。ここで、測定に際しては、導電性ペーストを塗布した範囲（1）～（2）間、（3）～（4）間の電気抵抗値の平均値を長さ方向の表面抵抗値とし、（1）～（3）間、（2）～（4）間の電気抵抗値の平均値を幅方向の表面抵抗値とし、長さ方向と幅方向との平均値をその試験片における表面抵抗値とした（単位は Ω/\square ）。なお、電気抵抗値の測定には、デジタルマルチメーター（アドバンテスト社製R6581）を用いた。

【0098】更に、本発明における成形品は、優れた力学的特性だけでなく、優れた導電性を付与できるため、1GHzにおける電界シールド性が15dB以上である成形品として用いられるのが好ましい。成形品としては、その電界シールド性が15dB未満の場合、電磁波シールド材等の用途には適応しにくく、用途が限定される場合がある。好ましくは1GHzにおいて17dB以上、より好ましくは20dB以上、さらに好ましくは23dB以上、とりわけ29dB以上が好ましい。

【0099】本発明において、電界シールド性を測定する試験片は、幅150mm×長さ150mm×厚さ1mmの正方形の平板にて測定する。ここで、実際の成形品における値をできるだけ反映させるため、図2に示す幅155mm×長さ190mm×厚さ1mmの平面で、高さ12mmの立ち壁を有するハウジングを直径1.5mmの8点のピンゲートで成形し、その中心から幅150mm×長さ150mm×厚さ1mmの正方形の平板を切り出す。このピンゲートのレイアウトは図3に示す8箇所（1）～（8）で、ピンゲート（8）と（9）との間隔は105mm、ピンゲート（10）と（12）、（13）と（15）との間隔は130mm、ピンゲート（11）と（14）との間隔は95mm、ピンゲート（10）と（13）、（12）と（15）との間隔は115mmである。この切り出した試験片の板厚面の全周に導電性ペーストを塗布し、絶乾状態（水分率0.05%以下）にて測定に供した（単位はdB）。なお、測定はアドバンテスト法にて行い、シールドボックスはTR-17301A（アドバンテスト社製）、スペクトルアナライザーはR3361B（アドバンテスト社製）を用い、周波数10MHz～1GHzの範囲で測定した。

【0100】前述の体積固有抵抗値、表面抵抗値、および電界シールド性など導電性が必要な成形品において、

成形品の導電性と原料コスト低減とを同時に満足させるためには、樹脂組成物において、構成要素[A]の添加量を低く抑えるのが好ましいが、その場合は導電性が低下する。その場合でも、前述のカーボンブラックなどの導電性付与材により高導電化が達成されることから、特に優れた導電性が必要な場合には導電性付与材を配合することが好ましい。

【0101】本発明における成形品は、特に構成要素[A]に起因して、優れた導電性だけではなく高い剛性を兼ね備えているため、ASTM D 790規格（スパン間距離L/板厚D=16）において、板厚6.4mm（1/4インチ）での曲げ弾性率が5～40GPaの範囲である成形品として用いるのが最適である。好ましくは8～30GPa、より好ましくは10～25GPaの範囲である成形品として用いるのが本発明の効果をより発揮できる。

【0102】本発明における成形品は、優れた導電性だけではなく、難燃剤や難燃助剤を配合した場合には高い難燃性を付与できるため、UL-94規格において、1.6mm（1/16インチ）厚での難燃性がV-0またはそれより良好なものが得られる成形品として用いられるのが好ましい。ここで、V-0の難燃性とは、UL-94規格（Underwriters Laboratories Inc.で考案された米国燃焼試験法）において、燃焼時間やその状態、延焼の有無、滴下（ドリップ）の有無やその滴下物の燃焼性などにより規定されているV-0の条件を満たした難燃性を指す。また、V-0よりも良好な難燃性とは、前記V-0クラスにおける規定値よりも更に少ない燃焼時間を示す難燃性や、試験片の厚みがより薄い場合においてV-0の規定条件を満たす難燃性を指す。

【0103】また、本発明における成形品は、優れた導電性に加え、高い力学的特性（強度、剛性、耐衝撃性）を兼ね備えているので、従来の成形品より肉厚をより小さくすることが可能であり、好ましくは肉厚が4mm以下の薄肉成形品として用いるのが最適であり、より好ましくは肉厚3mm以下、さらに好ましくは肉厚2mm以下、とりわけ1.5mm以下の薄肉成形品として用いるのがよい。ここでいう成形品の肉厚とは、成形品のうち、リブ部分やボス部分などの突起物などを除いた平板部分の肉厚を指す。

【0104】本発明における成形品の用途としては、優れた導電性、力学的特性（特に剛性）が求められる電子・電気機器用、OA機器用および精密機器用の部材、自動車用の部材、ならびに例えばハウジング、ケーシング用の部材などが好ましい例として挙げられ、特に軽量化と電磁波シールド性の要求が高い携帯用の電子・電気機器のハウジングなどがとりわけ好ましい例として挙げられる。より具体的には、大型ディスプレイ、ノート型パソコン、携帯電話機、PHS、PDA（電子手帳など

の携帯情報端末)、ビデオカメラ、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯用ラジオカセット再生機、インバーターなどのハウジングなどである。

【0105】また、優れた導電性を有しているため、構成要素[A]の少量添加で帯電/放電防止性を付与することができ、それらの特性が必要とされる部材、例えばICトレイ、シリコンウェハー運搬用バスケットなどへの適応にも有用である。

【0106】本発明でいう表面抵抗値の測定方法について、図により説明する。

【0107】まず、図1は、表面抵抗値を測定する試験片の平面図である。1~4は、それぞれ導電性ペースト塗布範囲(1)~(4)をそれぞれ示し、これらは、フィルムゲートにて成形される正方形の成形品(長さ80mm×幅80mm×厚み3mm)上に、導電性ペーストを塗布して十分に乾燥させたものである。測定は、該導電性ペースト(1)~(2)間、(3)~(4)間の電気抵抗値の平均値を長さ方向の表面抵抗値とし、(1)~(3)間、(2)~(4)間の電気抵抗値の平均値を幅方向の表面抵抗値とし、10サンプル測定し、それらの平均値で評価するものである。

【0108】次に、本発明でいう電界シールド性の測定方法について、図により説明する。

【0109】まず、図2は、電界シールド性を測定するハウジングの斜視図である。6は電界シールド性測定試験片の切り出し位置を示し、7は電界シールド性を測定するハウジングを示す。

【0110】更に、図3は、電界シールド性を測定する試験片の平面図である。8~15は、それぞれピンゲート(8)~(15)を示し、16は電界シールド性測定試験片を示す。この切り出した試験片の板厚面の全周に導電性ペーストを塗布し、十分に乾燥させてから、絶乾状態で測定に供した。測定は5サンプル測定し、1GHzでの値の平均値で評価するというものである。

【0111】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の主旨を逸脱しない範囲で変更実施することは、全て本発明の技術範囲に包含される。

【0112】本発明の炭素繊維束を切断したチョップド炭素繊維に関する評価項目およびその方法を下記する。

(1) 集束性

チョップド炭素繊維100gを500mlメスシリンダーに入れた後、メスシリンダーに5回軽く振動を与え、その時の体積にて投入重量を除いた値にて代表させた(単位はg/ml)。

【0113】本発明の炭素繊維束を用いた樹脂組成物、成形材料、および成形品に関する評価項目およびその方法を下記する。

(2) 体積固有抵抗値

まず、幅12.7mm×長さ70mm×厚さ2mmの試験片を、長さ方向の辺の内側幅方向の辺の極近傍に位置するファンゲートにて射出成形した。次いで、成形した試験片の幅×厚さ面に導電性ペースト(藤倉化成(株)製ドータイト)を塗布し、十分に導電性ペーストを乾燥させてから、絶乾状態(水分率0.05%以下)で測定に供した。測定に際しては、幅×厚さ面を電極に圧着し、電極間の電気抵抗値をデジタルマルチメーター(アドバンテスト社製R6581)にて測定した。前記電気抵抗値から測定機器、治具等の接触抵抗を減じた値に、導電性ペースト塗布面の面積を乗じ、次いで試験片長さで除したものを固有抵抗値とした(単位は $\Omega \cdot \text{cm}$)。なお、本測定では10サンプル測定し、それらの平均値を用いた。

(3) 表面抵抗値

まず、幅80mm×長さ80mm×厚さ3mmの試験片を、幅方向の全辺に渡るフィルムゲートにて射出成形した。次いで、図1に示す4箇所に幅20mm×長さ20mmの範囲で導電性ペースト(藤倉化成(株)製ドータイト)を塗布し、十分に導電性ペーストを乾燥させてから、絶乾状態(水分率0.05%以下)で測定に供した。測定に際しては、導電性ペーストを塗布した範囲(1)~(2)間、(3)~(4)間の電気抵抗値の平均値を長さ方向の表面抵抗値とし、(1)~(3)間、(2)~(4)間の電気抵抗値の平均値を幅方向の表面抵抗値とし、長さ方向と幅方向との平均値をその試験片における表面抵抗値とした(単位は $10^9 \Omega / \square$)。なお、電気抵抗値の測定には、デジタルマルチメーター(アドバンテスト社製R6581)を用いた。なお、本測定では10サンプル測定し、それらの平均値を用いた。

(4) 電界シールド性

まず、図2に示す幅155mm×長さ190mm×厚さ1mmの投影面、高さ12mmの立ち壁を有するハウジングを直径1.5mmの8点のピンゲートで成形し、その中心から幅150mm×長さ150mm×厚さ1mmの正方形の平板を切り出した。次いで、図3に示す切り出した試験片の板厚面の全周に導電性ペースト(藤倉化成(株)製ドータイト)を塗布し、十分に導電性ペーストを乾燥させてから、絶乾状態(水分率0.05%以下)で測定に供した(単位はdB)。測定はアドバンテスト法にて行い、シールドボックスはTR-17301A(アドバンテスト社製)、スペクトルアナライザーはR3361B(アドバンテスト社製)を用い、周波数10MHz~1GHzの範囲で測定した。なお、本測定では5サンプル測定し、1GHzでの値の平均値を用いた。

(5) 剛性

ASTM D 790(スパン間距離L/厚さD=16)に準拠した曲げ弾性率にて評価した(単位はGP

a)。用いた試験片の板厚は6.4mm(1/4インチ)で、水分率0.05%以下で試験に供した。なお、本測定では5サンプル測定し、それらの平均値を用いた。

(6) 難燃性

UL-94規格に準拠した難燃性試験にて評価した。用いた試験片の板厚は1.6mm(1/16インチ)厚で、試験片の長辺方向全長に渡るフィルムゲートにて射出成形して試験片を得た。

実施例1~5、比較例1、2

連続した炭素繊維束を、張力をかけながら所望の濃度に調整した飽和ポリエステル系サイジング剤の水溶液または水系エマルジョン中に浸漬し、サイジング剤の水溶液または水系エマルジョンで炭素繊維束の各々フィラメントが濡れた状態の炭素繊維束を6mmにカートリッジカッターで切断する。次いで、切断された炭素繊維束を金網上に受け取り、その金網を振動(振動数16サイクル/秒、振幅6mm)させながら120℃の熱風にて10分間乾燥し、チョップド炭素繊維(構成要素[A])を得る。得られたチョップド炭素繊維における飽和ポリエステル系サイジング剤の付着量は、チョップド炭素繊維を100重量%とすると、2重量%であった。

【0114】ここで、炭素繊維に付着させた飽和ポリエステル系サイジング剤(場合によっては処理剤(1)、(2)など)の付着量は熱分解法にて測定した。具体的には、水分率0.05%以下に乾燥しているサイジング剤が付着している炭素繊維の重量W1と、その炭素繊維を窒素雰囲気下で450℃×15分間加熱、窒素雰囲気下で25℃×15分間冷却、湿度50%雰囲気下で25℃×10分間調湿した後の重量W2とを用いて、 $(W1-W2) \times 100 / W1$ から算出した(単位は重量%)。

【0115】所望量の構成要素[B]を2軸押出機(スクリュー直径40mm、ダイス直径5mm×3、バレル温度300℃、回転数100rpm)のメインホッパーから投入し、十分熔融・混練された状態で押し出しながら、水分率0.05%以下に十分乾燥した所望量のチョップド炭素繊維をサイドホッパーから投入し、構成要素[B]を炭素繊維束中に含浸させる。このようにして得られた不連続の炭素繊維束を含有するガットを冷却後、カッターで5mmに切断して、ペレットを得た。

【0116】各構成要素の種類、およびその配合量は表1に示した通りである。得られたペレットを80℃にて5時間以上真空中で乾燥させた後、(株)日本製鋼所製J150EII-P(スクリュー直径46mm)にてバレル温度320℃、金型温度80℃で射出成形し、

(1)~(5)項記載の各試験に供した。評価結果を表1に示す。

実施例6

連続した炭素繊維束を、張力をかけながら所望の濃度に調整した処理剤(1)の水溶液または水系エマルジョン

中に浸漬した後に乾燥し、炭素繊維束の各々フィラメントに処理剤(1)を付着させる。その炭素繊維束を更に所望の濃度に調整した飽和ポリエステル系サイジング剤の水溶液または水系エマルジョン中に浸漬し、サイジング剤の水溶液または水系エマルジョンで炭素繊維束の各々フィラメントが濡れた状態の炭素繊維束を6mmにカートリッジカッターで切断する。次いで、実施例1と同じ方法でチョップド炭素繊維(構成要素[A])を得る。得られたチョップド炭素繊維における処理剤

(1)、飽和ポリエステル系サイジング剤の付着量は、チョップド炭素繊維を100重量%とすると、それぞれ0.2重量%、1.8重量%であった。

【0117】それ以外は、実施例1と同様な方法にてペレットを得て、評価に供した。

実施例7、8

連続した炭素繊維束を、張力をかけながら所望の濃度に調整した飽和ポリエステル系サイジング剤の水溶液または水系エマルジョン中に浸漬した後に乾燥し、樹飽和ポリエステル系サイジング剤を炭素繊維束の各々フィラメントに付着させる。更にその炭素繊維束を、張力をかけながら処理剤(2)の水溶液または水系エマルジョン中に浸漬し、処理剤(2)の水溶液または水系エマルジョンで炭素繊維束の各々フィラメントが濡れた状態の炭素繊維束を6mmにカートリッジカッターで切断する。次いで、実施例1と同じ方法でチョップド炭素繊維(構成要素[A])を得る。得られたチョップド炭素繊維における飽和ポリエステル系サイジング剤、処理剤(2)の付着量は、チョップド炭素繊維を100重量%とすると、それぞれ1重量%であった。

【0118】それ以外は、実施例1と同様な方法にてペレットを得て、評価に供した。

実施例9

実施例1と同様な方法にてチョップド炭素繊維を得た。

【0119】次に、水分率0.05%以下に十分乾燥した所望量の構成要素[B]、その他の成分を2軸押出機(スクリュー直径40mm、ダイス直径3mm×5、バレル温度250℃、回転数200rpm)にて十分熔融・混練しながら押し出し、その他の成分が構成要素[B]中に均一したマスターペレットを用意する。

【0120】このマスターペレットと構成要素[B]とを所望比率にてドライブレンドしたものを2軸押出機(スクリュー直径40mm、ダイス直径5mm×3、バレル温度250℃、回転数100rpm)のメインホッパーから投入し、十分熔融・混練された状態で押し出ししながら、水分率0.05%以下に十分乾燥した所望量のチョップド炭素繊維をサイドホッパーから投入し、構成要素[B]、その他の成分を炭素繊維束中に含浸させる。このようにして得られた不連続の炭素繊維束を含有するガットを冷却後、カッターで5mmに切断して、ペレットを得た。

【0121】各構成要素の種類、およびその配合量は表1に示した通りである。得られたペレットを80℃にて5時間以上真空中で乾燥させた後、(株)日本製鋼所製J150EII-P(スクリーン直径46mm)にてバレル温度270℃、金型温度80℃で射出成形し、

(1)～(6)項記載の各試験に供した。評価結果を表1に示す。

実施例10

連続した炭素繊維束を張力をかけながら、所望の濃度に調整した飽和ポリエステル系サイジング剤の水溶液または水系エマルジョン中に浸漬し、乾燥させた後にポビンに巻き取り、サイジング剤が炭素繊維束の各々フィラメントに付着した連続炭素繊維(構成要素[A])を得る。得られた連続炭素繊維束における飽和ポリエステル系サイジング剤の付着量は、炭素繊維束を100重量%とすると、1重量%であった。

【0122】所望量の構成要素[B]を1軸押出機(スクリーン直径30mm、バレル温度300℃)にて、その先端に取り付けたクロスヘッドダイ中に十分溶融・混

練された状態で押し出しながら、水分率0.05%以下に十分乾燥した前記連続炭素繊維束(構成要素[A])も連続して前記クロスヘッドダイ中に供給し、構成要素[B]を炭素繊維束中に十分含浸させる。ここでクロスヘッドダイとは、そのダイ中で炭素繊維束を開繊させながら溶融樹脂等をその中に含浸させる装置のことをいう。このようにして得られた連続した炭素繊維束を含有するストランドを冷却後、カッターで7mmに切断して、長繊維ペレットを得た。

【0123】炭素繊維などの種類およびその配合率は表1に示した通りである。得られたペレットを80℃にて5時間以上真空中で乾燥させた後、(株)日本製鋼所製J150EII-P(スクリーン直径46mm)にてシリンダ温度は340℃、金型温度は80℃で射出成形し、(1)～(5)項記載の各試験の射出成形に供した。評価結果を表1に示す。

【0124】

【表1】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
炭素組成物 (質量%)	20.6	20.6	20.6	20.6	7.8	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6	20.6
導電性繊維	CF1	CF2	CF3	CF3	CF3	CF3	CF3	CF3	CF3	CF3	CF3	CF3
サイジング剤	ES1	ES2	ES3	ES3	ES3	ES3	ES3	ES3	ES3	ES3	ES3	ES3
処理剤 (1)	EP	EP	EP	EP	EP	EP	EP	EP	EP	EP	EP	EP
処理剤 (2)	BPEO	BPEO	BPEO	BPEO	BPEO	BPEO	BPEO	BPEO	BPEO	BPEO	BPEO	BPEO
構成要素 [B]	PU	PU	PU	PU	PU	PU	PU	PU	PU	PU	PU	PU
その他の成分	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
	P/A	P/A	P/A	P/A	P/A	P/A	P/A	P/A	P/A	P/A	P/A	P/A
	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB	CB
	RP	RP	RP	RP	RP	RP	RP	RP	RP	RP	RP	RP
	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
チャップド炭素繊維の特性 (1) 炭密度 (g/ml)	0.48	0.53	0.54	0.5	0.5	0.65	0.41	0.52	0.62	0.59	0.5	—
成形品の特性												
(2) 体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.3	2.3	1.3	1	87	1.1	3×10^4	0.8	1.5	1.9	0.8	0.5
(3) 表面抵抗値 ($\log \Omega/\square$)	-0.3	0.9	0.5	0.4	2.8	3.5	8.3	0.3	0.5	0.6	0.3	0.3
(4) 電界シールド性 (dB)	35	18	25	27	—	9	5	29	25	23	30	31
(5) 剛性 (GPa)	15.7	12.7	12.6	12.5	6.0	12.5	13.2	12.7	12.6	12.8	13.7	13.1
(6) 炭素性 (JL-94)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	V-0	—

【0125】なお、表1における各構成要素の表記は下記に準じる。

<炭素繊維>

CF1：湿式紡糸PAN系、フィラメント数=1200
0本、平均単繊維直径=5 μ m、引張破断伸度=1.9

%、 $L_c=1.9$ nm、 $O/C=0.09$ 、サイジング剤なし

CF2：湿式紡糸PAN系、フィラメント数=700
000本、平均単繊維直径=8 μ m、引張破断伸度=1.3%、 $L_c=1.9$ nm、 $O/C=0.07$ 、サイ

ジズグ剤なし

CF3 : 乾湿式紡糸PAN系、フィラメント数=24000本、平均単繊維直径=7 μ m、引張破断伸度=2.0%、Lc=1.7nm、O/C=0.06、サイジズグ剤なし

飽和ポリエステル系サイジズグ剤

ES1 : 水溶性芳香族ポリエステル樹脂 [還元粘度 $\eta_{sp}/C=0.7$]

ES2 : 水溶性芳香族ポリエステル樹脂 [還元粘度 $\eta_{sp}/C=0.5$]

ES3 : 水溶性芳香族ポリエステル樹脂 [還元粘度 $\eta_{sp}/C=0.2$]

Ep : エポキシ樹脂 [油化シェル製Ep828とEp1001との等量混合物を乳化剤を用いて水分散した混合エポキシ樹脂]

処理剤(1)

BPEO : 界面活性剤 [ビスフェノールAエチレンオキサイド(10~30mol%)付加物]

処理剤(2)

PA : 水溶性ポリアミド樹脂 [東レ(株)製AQナイロン]

PU : 水溶性ポリウレタン樹脂 [1,6-ヘキサメチレンカーボネートジオールとヘキサメチレンジイソシアネートとを重合した自己乳化型ポリウレタン樹脂]

構成要素[B]

PC : ポリカーボネート樹脂 [GEプラスチック社製レキサン121]

P/A : ポリカーボネートとアクリロニトリル・スチレン・ブタジエン共重合樹脂とのポリマーブレンド樹脂 [バイエル社製バイブレンドFR2000]

<その他の成分>

CB : カーボンブラック [ファースブラック]

RP : 赤リン [燐化学工業(株)製ノーバエクセル140]

Ph : フェノールノブラック [住友デュレズ(株)製PR-50731]

表1の結果から以下のことが明らかである。

1. サイジズグ剤の効果

本発明のサイジズグ剤が付着していないチョップド炭素繊維を用いた比較例1、2に比べて、本発明の飽和ポリエステル系サイジズグ剤が付着しているチョップド炭素繊維を用いた実施例3、4は、体積固有抵抗、表面抵抗を著しく低く、また電界シールド性を著しく高くすることができ、大幅に導電性に優れた成形品を得ることができる。また、剛性も、ほぼ同じレベルにすることができ、その優位性は明らかである。

2. 炭素繊維の効果

実施例1~3で明かなように、どのような炭素繊維を用いても体積固有抵抗、表面抵抗をより低く、また電界シールド性をより高くすることができ、導電性に優れた

成形品を得ることができる。

【0126】但し、比較的太い直径であり且つ結晶サイズが小さい炭素繊維を用いた実施例2に比べて、細い直径であり且つ結晶サイズがより大きい炭素繊維を用いた実施例1(または実施例2)は、体積固有抵抗、表面抵抗をより低く、また電界シールド性をより高くすることができ、大幅に導電性に優れた成形品を得ることができる。また、剛性も高くすることができ、その優位性は明らかである。

【0127】但し、実施例2も、比較例1に比べて体積固有抵抗、表面抵抗はより低く、電界シールド性はより高くなっており、十分優れた特性を有しているといえる。

3. 処理剤(1)の効果

処理剤(1)に更に飽和ポリエステル系サイジズグ剤を付着させた実施例6は、サイジズグ剤のみを付着させた実施例4より僅かながら高い導電性と力学的特性とを発現している。これは、処理剤(1)により本発明の飽和ポリエステル系サイジズグ剤が、より均一に炭素繊維に付着できたことによると推察される。

4. 処理剤(2)の効果

本発明のサイジズグ剤に更に処理剤(2)を付着させた実施例7、8は、サイジズグ剤のみを付着させた実施例4とほぼ同等の導電性を有しながらより高い力学的特性を発現している。これは、処理剤(2)により構成要素[A]である炭素繊維と構成要素[B]である熱可塑性樹脂の接着性が向上したことによると推察される。

【0128】また、チョップド炭素繊維としても、処理剤(2)により集束性(嵩密度)が向上しており、取り扱い性が改善されている。

5. その他の成分(導電性付与材、難燃剤)の効果

カーボンブラックを配合していない実施例4に比べて、本発明で用いられるカーボンブラックを配合している実施例9は、体積固有抵抗、表面抵抗を著しく低く、また電界シールド性を高くすることができ、さらに導電性に優れた成形品を得ることができる。また、剛性も高くすることができ、その優位性は明らかである。この効果により、カーボンブラックよりも高価な構成要素[A]の配合量を最小限に抑えることができるため、実施例4と同じ導電性を得ようとした場合の材料コストの面から大きな優位性を有する。

【0129】また、実施例9により、優れた導電性および難燃性を兼ね備えることができることが明らかである。

6. 長繊維ベレットの効果

通常のベレットを用いた実施例4に比べて、長繊維ベレットを用いた実施例10は、体積固有抵抗、表面抵抗をより低く、また電界シールド性をより高くすることができ、導電性に優れた成形品を得ることができる。

【0130】これは、実施例4よりも実施例10の方

が、成形品中の構成要素〔A〕の長さを長くできることによる。つまり、実施例10の成形品中の重量的平均繊維長さは0.411mmであったのに対して、実施例4の場合には、得られた成形品中の重量平均繊維長は0.221mmであったことによる。なお、重量的平均繊維長さの算出方法については、“複合材料入門”D. Hull 著、p. 65、培風館に詳細な記載がある。

【0131】これらの比較から、導電性に及ぼす樹脂成形品中の構成要素〔A〕の長さの重要性は明らかであり、本発明で用いられる樹脂組成物としては、繊維長さをできるだけ長くしたペレット、とりわけ長繊維ペレットの形態をとることがより好ましい。

【0132】

【発明の効果】本発明の炭素繊維束によれば、優れた導電性（低い体積固有抵抗値、低い表面抵抗値、高い電界シールド性）と力学的特性とを兼ね備えた炭素繊維束を提供することができ、もって、低比重で、且つ優れた導電性、力学的特性（強度、剛性、耐衝撃性等）、薄肉成形性（成形時の流動性等）、外観品位、難燃性を兼ね備えた樹脂組成物、成形材料および成形品を提供することができる。すなわち、特に電気・電子機器用、OA機器用および精密機器用の部材、自動車用部材ならびにハウジング、ケーシング用の部材などの成形品をはじめ、前記特性を必要とする幅広い産業分野に好適なものを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の表面抵抗値を測定する試験片の平面図である。

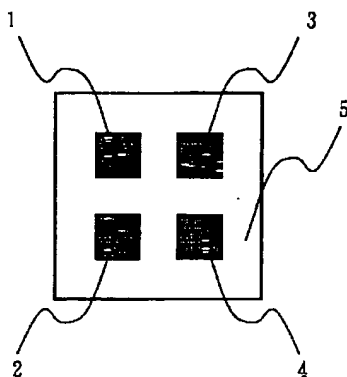
【図2】本発明の電界シールド性を測定するハウジングの斜視図である。

【図3】本発明の電界シールド性を測定する試験片の平面図である。

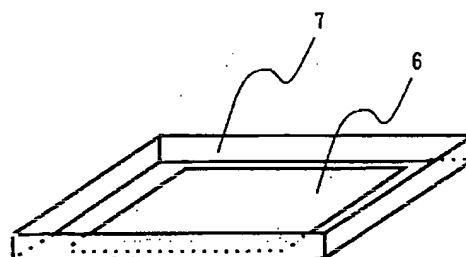
【符号の説明】

- 1：導電性ペースト塗布範囲（1）
- 2：導電性ペースト塗布範囲（2）
- 3：導電性ペースト塗布範囲（3）
- 4：導電性ペースト塗布範囲（4）
- 5：表面抵抗値を測定する試験片
- 6：電界シールド性測定試験片の切り出す位置
- 7：電界シールド性を測定するハウジング
- 8：ピンゲート（8）
- 9：ピンゲート（9）
- 10：ピンゲート（10）
- 11：ピンゲート（11）
- 12：ピンゲート（12）
- 13：ピンゲート（13）
- 14：ピンゲート（14）
- 15：ピンゲート（15）
- 16：電界シールド性測定試験片

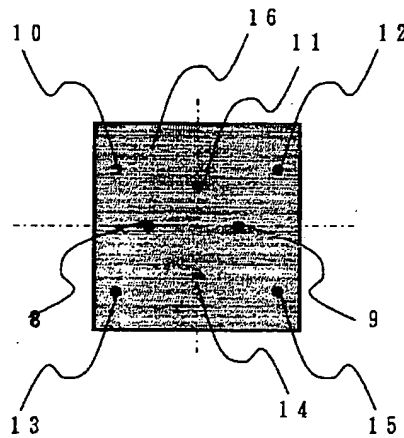
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 08 L 101/00
// D 06 M 101:40

識別記号

F I
D 06 M 101:40
15/507

(参考)

Z

Fターム(参考) 4F072 AB10 AB22 AC05 AC08 AD05
AD41 AD42 AD52 AG05 AK15
AL02 AL11 AL17
4J002 AA011 AC031 AC061 BB031
BB121 BB151 BB171 BC031
BC061 BC071 BC081 BC091
BD041 BD121 BG061 BH011
BN071 BN121 BN141 BN151
BN161 BP011 CB001 CC031
CF051 CF061 CF071 CF081
CF101 CF161 CG011 CH051
CH071 CH081 CH091 CJ001
CK021 CL001 CM041 CN011
CN031 DA016 FA046 FB266
4L033 AA09 AB01 AC12 CA45